

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-251935

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/02

H01M 6/16

(21)Application number : 11-056505

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 04.03.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI TADAYOSHI
WAKI SHINICHI
MORI TATSUO
KOSHIBA NOBUHARU

(54) ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make mounting using a reflow process possible without deterioration of battery characteristics even when the battery is exposed to a high temperature by preparing an organic electrolyte with a solvent containing methyl oxazolidinone and a solute containing a lithium salt having a sulfone group as the main component.

SOLUTION: As the solvent used in the organic electrolyte of an organic electrolyte battery, a mixed organic solvent of methyl oxazolidinone and at least one solvent selected from the group comprising sulfolane, 3-methylsulfolane, and tetraglyme is preferable. As the lithium salt having a sulfonic acid group used in the solute, lithium trifluoromethanesulfonate(LiCF₃SO₃) is preferable, and in addition lithium bisperfluoromethylsulfonyl imide containing imide bonding in a structure or lithium bisperfluoroethylsulfonyl imide is listed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-251935

(P2000-251935A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 1 1
2/02		2/02	J 5 H 0 2 4
6/16		6/16	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-56505

(22) 出願日 平成11年3月4日 (1999.3.4)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 高橋 忠義

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 脇 新一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

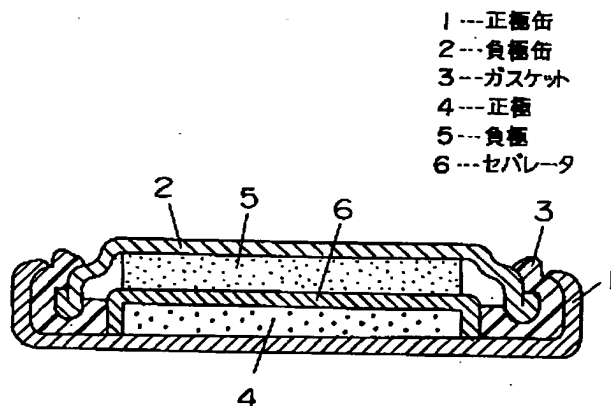
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 リフロー法による回路基板への実装時における諸条件を考慮し、発電要素及び電池ハウジングに対して耐高温特性の悪化を招くことなく、リフロー法を用いた実装が可能な有機電解液電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液からなる構成される発電要素を正極缶、負極缶及びガスケットから構成されるハウジング部材に収納した構成を有し、メチルオキサゾリジノンを含む溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなる有機電解液を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶、ガスケットを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、メチルオキサゾリジンを主成分とする有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなることを特徴とする有機電解液電池。

【請求項2】 スルホン基を有するリチウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムである請求項1記載の有機電解液電池。

【請求項3】 スルホン基を有するリチウム塩が、その分子構造中にイミド結合を有するリチウム塩である請求項1記載の有機電解液電池。

【請求項4】 スルホン基及びイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドである請求項3記載の有機電解液電池。

【請求項5】 スルホン基及びイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドである請求項3記載の有機電解液電池。

【請求項6】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶、ガスケットを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムの群から選択される少なくとも1種類以上の溶媒と、メチルオキサゾリジンを混合した混合有機溶媒、及びスルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなることを特徴とする有機電解液電池。

【請求項7】 混合有機溶媒が、メチルオキサゾリジンを1～90%の体積分率で含む請求項6記載の有機電解液電池。

【請求項8】 スルホン基を有するリチウム塩が、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムである請求項6記載の有機電解液電池。

【請求項9】 スルホン基を有するリチウム塩が、その分子構造中にイミド結合を有するリチウム塩である請求項6記載の有機電解液電池。

【請求項10】 スルホン基及びイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドである請求項9記載の有機電解液電池。

【請求項11】 スルホン基及びイミド結合を有するリチウム塩が、リチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドである請求項9記載の有機電解液電池。

【請求項12】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶、ガスケットを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、メチルオキサゾリジンを含む有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなり、且つ前記ガスケットがポリフェ

ニレンスルフィドからなることを特徴とする有機電解液電池。

【請求項13】 正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶、ガスケットを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、前記有機電解液が、メチルオキサゾリジンを含む有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなり、且つ前記セパレータがポリフェニレンスルフィド、あるいはセルローズからなることを特徴とする有機電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器の主電源やメモリバックアップ用電源に使用する有機電解液電池に関し、発電要素及びハウジング部材に高温耐熱性を付与することにより高温保存時の信頼性を高めると共に、リフロー法を用いた自動ソルダリングによる基板実装を可能とした有機電解液電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に負極にリチウムもしくはその合金を用いた有機電解液電池は、エネルギー密度が高く、機器の小型化及び軽量化が可能であることに加え、保存特性、耐漏液性等の信頼性に優れていることから、各種電子機器の主電源やメモリバックアップ用電源としてその需要は年々増加している。この種の電池においては、充電ができない一次電池が主流であるが、充電可能な二次電池として、負極にリチウムアルミニウム合金等を、正極に五酸化バナジウム、マンガン酸リチウムをそれぞれ組合せた電池が知られており、近年では、これらの発電要素を扁平形の電池容器に収納したコイン型の有機電解液電池が実用化されている。

【0003】コイン型の有機電解液電池は、小型ポータブル機器のメモリアップ電源として好適に用いられており、特に最近では電池径が6mm以下に設定された電池の開発が盛んに行われている。このような電池を回路基板へ実装するに際して、電池及び回路基板が共に小型化されているために、手作業による実装方法を採用した場合には、工数の大幅な増加を招いてしまう。そこで、効率的な実装方法として、電池をリフロー法を用いた自動ソルダリングにより回路基板へ実装する試みがなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】リフロー法による回路基板への実装は、リフロー炉の内部に電池を通過させることによって行われる。リフロー炉の内部は短時間ではあるが、高温状態となり、特にピーク時における数十秒間程度は、250℃に達する超高温状態となる。このような用途に用いられる有機電解液電池では、各構成要素に耐熱性が要求される。例えば、有機電解液に求められる特性としては、その溶媒の沸点が250℃以上である

ことを必要の条件とされる。

【0005】しかしながら、現在、一般的な用途に用いられる有機電解液電池では、有機電解液の溶媒に主としてプロピレンカーボネイト及びエチレンカーボネイトを採用しており、これらの沸点は、いずれも250℃以下である。このような有機電解液電池をリフロー炉の中を通過させた場合には、電池容器内部の電解液は瞬間的に気化してしまう。この時、容器内部の圧力が急激に上昇し、電池容器の嵌合部分に緩みが生じ、電解液の漏出等の不具合が発生することがある。

【0006】さらに溶媒は、その粘度を低下させることで、リチウムイオンの移動度を高め、電池の放電反応をスムーズに進行させる必要がある。そこで、ジエチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等の低粘度溶媒を添加することが多い。しかし、これらの溶媒は、その沸点が100℃前後と低いために、リフロー炉内部において、電解液の沸点を降下させ、急激な温度上昇に伴う電池容器内部の圧力上昇を助長することになる。

【0007】一方、有機電解液の溶質に適用されるリチウム塩には、過塩素酸リチウム、リチウム6フッ化リン等が用いられており、これらの熱分解温度はいずれも100℃前後である。リフロー炉の内部にて100℃を大幅に越える高温下に一瞬でも曝せれてしまうと、リチウム塩は熱分解し、その機能が失われ、正常な電池反応が行われなくなってしまう。

【0008】さらにまた、有機電解液電池を構成する各部品に対する耐熱性も重要である。一般に、正極缶、負極缶を絶縁するガスケット、及び正極、負極を絶縁するセパレータには、共にポリプロピレンが用いられている。ポリプロピレンの熱軟化温度は100℃から120℃であり、ガスケット及びセパレータは、リフロー炉を通過する際に熱軟化温度よりも大幅に高い温度に曝され、熱による損傷を受けてしまう。セパレータに生じた損傷により、正極、負極との絶縁性が低下し、内部短絡の原因となる。また、ガスケットの生じた損傷によって、電池容器の密閉度が低下し、漏液発生の原因ともなる。

【0009】前記のような高温環境下に曝された際に発生する様々な不具合に対して、電池の構成要素に対して耐熱性を付与した有機電解液電池が知られている（例えば、特開平8-321287号公報に記載）。この有機電解液電池は、沸点が少なくとも170℃である有機溶媒に、溶質としてリチウム塩を溶解した有機電解液、沸点が170℃以上である多孔性の合成樹脂シートからなるセパレータ、連続使用温度が少なくとも150℃である熱可塑性合成樹脂をそれぞれ用いるものであり、その具体例として、γ-ブチロラクトンを主体とする溶媒に、ホウフッ化リチウムを溶質とした有機電解液を使用し、セパレータ及びガスケットにポリフェニレンスルフィド

等の樹脂を使用することが前記公報に開示されている。

【0010】しかしながら、この有機電解液電池は、150℃を越える高温環境下での長期間の使用、もしくは貯蔵を可能とする有機電解液電池を提供することを目的としており、各構成要素は、さらに高温となるリフロー内部の環境下における耐熱性を有しておらず、有機溶媒の急激な気化、溶質の分解、ガスケット及びセパレータの損傷という従来例と同様の不具合が生じてしまう。

【0011】このように有機電解液電池は、250℃にも達するリフロー炉の内部でも不具合の生じない耐高温特性を備えておらず、自動ソルダリングに対応し、リフロー法を用いて回路基板に実装可能な有機電解液電池は、未だ実用には至っていない。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、自動ソルダリングによる回路基板への実装を行う際のリフロー炉内部での諸条件を考慮して、発電要素及び電池ハウジングに対して耐高温特性を付与することで、250℃程度の高温に曝された場合でも電池特性の悪化を招くことなく、これによりリフロー法を用いた実装が可能な有機電解液電池を提供することを目的とする。

【0013】前記目的を達成するために本発明の有機電解液電池は、正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶及びガスケットから構成されるハウジング部材に収納した構成を有し、有機電解液が、メチルオキサゾリジノンを含む溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなることを特徴とする。

【0014】ここにおいて、有機電解液に用いられる溶媒としては、メチルオキサゾリジノンを主体とする溶媒を、あるいはメチルオキサゾリジノンと、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムの群から選択される少なくとも一種以上の有機溶媒とを混合した混合有機溶媒が好ましい。

【0015】また、溶質に用いられるスルホン基を有するリチウム塩としては、トリフルオロメタン酸リチウム(LiCF_3SO_3)が好ましい。更に、構造中にイミド結合を有するリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、もしくはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミド $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が挙げられる。

【0016】更に、正極と負極に介在するセパレータにはポリフェニレンスルフィドPPS製の不織布あるいはセルロース製の紙を、同様に正極缶と負極缶とを絶縁するガスケットにポリフェニレンスルフィドPPS製を用いるものである。

【0017】この構成によれば、有機電解液電池に耐熱性を付与することが可能となり、250℃程度の高温環境下に曝されても、電池特性に悪影響を与えることはない。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

【0019】請求項1から5に記載の発明は、正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を正極缶、負極缶及びガasketを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、メチルオキサゾリジンを主成分とする有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなる有機電解液を用いることを特徴とする。

【0020】メチルオキサゾリジンの沸点は、270℃であり、リフロー炉内部の温度よりも高い。このことから、250℃近傍の温度領域において、メチルオキサゾリジンは比較的高い蒸気圧を有するが、比較的安定な状態である。更に、溶質としてリチウム塩が溶解されているために、メチルオキサゾリジンを主体とする本発明に係る有機電解液電池では、その沸点がモル沸点上昇によってメチルオキサゾリジン単体での沸点に比べて更に高くなり、高温環境下における特性で有効に作用するものである。

【0021】前述したような高温環境に対する特性だけでなく、有機電解液電池に対する要求としては、低温の環境下における放電特性の確保もあげられる。ここで、メチルオキサゾリジンを主成分とする溶媒を用いた有機電解液は、高温域における良好な特性に対して、低温域においても良好な特性を有する。一般的に沸点の高い溶媒は融点が高く、且つ粘度も大きい傾向がある。このために、低温領域における電解液の導電率が低く、例えば-20℃まで温度が低下すると、有機電解液中のリチウムイオンが有効に移動できなくなり、放電容量が殆ど得られないのが実状となる。

【0022】これに対して、メチルオキサゾリジンは270℃という高い沸点を示すにもかかわらず、融点が-15℃と低く、溶液として存在する温度範囲は、約280℃と広いのが特徴である。また、メチルオキサゾリジンの誘電率が78と高い値であり、主溶媒に通常用いられているエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートと同等の値である。従って、溶質のリチウム塩を十分に溶解させることが可能であり、このような特性によって有機電解液は-20℃の環境下におかれても導電率を維持することができる。さらに、放電反応時におけるリチウム塩の移動がスムーズとなり、幅広い温度範囲、例えば-20℃から250℃の広い温度範囲で、所定容量の50%以上の放電容量を得ることが可能である。

【0023】前述したような特性を有するメチルオキサゾリジンを有機電解液の溶媒として用いることを開示した先行例として、例えば特開昭62-44961号公報が知られている。この公報では、リチウム二次電池の充放電効率の改善を目的として、電解液に要求される高

い誘電率と、粘度を有する溶媒として、メチルオキサゾリジンをを用いているが記載されている。すなわち、メチルオキサゾリジンの誘電率、及び粘度に着目し、これを溶媒として用いたものである。これに対して、本発明は、電池への耐高温特性の付与を目的として、高温環境下におけるメチルオキサゾリジンの特性に着目し、これを溶媒として用いたものである。しかしながら、本発明は、単に所望する特性に優れた溶媒を用いることによって成し遂げられるのではなく、この有機電解液の溶媒に組み合わせられる溶質も、重要な要素となる。

【0024】そこで、本発明に係る前記メチルオキサゾリジンを含む溶媒に溶解される溶質には、スルホン基を構造中に有するリチウム塩を用いた。耐高温特性の付与を目的とした電池に適用される有機電解液を構成するリチウム塩の特性としては、リチウム塩の熱分解温度と、電解液の導電率を考慮する必要がある。

【0025】スルホン基を有するリチウム塩は、熱分解温度が高く、特に、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドあるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドの熱分解温度は200℃を大きく上回るために、250℃の温下に放置されても安定している。これに対して、従来の有機電解液電池に用いられている過塩素酸リチウム、及びリチウム6フッ化リン等は、熱分解温度が低く、リチウム塩としての機能を失ってしまう。このように、スルホン基を有するリチウム塩を溶質として用いた有機電解液は、高温環境下でも円滑な電池反応の進行を可能にする。

【0026】また、スルホン基を有するリチウム塩は、電解液の導電率に対する影響を与える。電解液の導電率は高い程が望ましく、電池が大電流の放電を可能にする重要な要因の一つである。従来、有機電解液の溶媒は、粘度を低下させてリチウムイオンの移動度を高め、電池の放電反応をスムーズに進行させる為に、ジエチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等の低粘度溶媒を配合するのが一般的である。しかしながら、これらの溶媒は沸点が100℃前後と低いために、電解液の沸点の低下を招いてしまい、耐高温特性の付与を目的とした電池には不適當である。これに対して、スルホン基を有するリチウム塩は、溶媒に溶解された状態で高い導電率を示す。このため、低粘度溶媒の配合がなくても、比較的高い導電率を得ることができる。特に、イミド結合を分子構造中に有するリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドあるいはリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドは、解離塩の移動度が高く、スムーズな放電反応を実現できるものである。

【0027】さらに、このイミド結合を分子構造中に有するリチウム塩を溶解した有機電解液を、リチウムアルミニウム合金を用い、リチウムが電気化学に吸蔵される負極を備えた有機電解液電池に適用した場合、有機電解

液の導電率が高いことに起因して、リチウム電析時のアルミニウム合金表面におけるリチウム拡散がスムーズになり、充放電サイクル特性が飛躍的に向上する。

【0028】なお、本実施の形態では、溶媒としてメチルオキサゾリジノンを主成分としており、他の溶媒が混入される構成としても良いが、メチルオキサゾリジノンのみからなる単独溶媒を用いる構成が好ましい。このメチルオキサゾリジノン単独の溶媒からなる有機電解液を用いた電池は、放電特性に最も優れる。

【0029】このように、メチルオキサゾリジノンを主体とする有機溶媒と、スルホン基を有し、好ましくは分子構造中にイミド結合を備えたリチウム塩を溶質とする有機溶媒を用いることにより、耐高温特性が飛躍的に向上する有機電解液二次電池を得ることが可能である。

【0030】次に請求項6から11に記載の発明は、正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶、ガasketを備えたハウジング部材に収納した有機電解液電池であって、メチルオキサゾリジノンに、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムを少なくとも1種類以上混合した混合溶媒からなる有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなる有機電解液を用いることを特徴とする。

【0031】スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムを用いた有機電解液は、メチルオキサゾリジノンのみを用いた有機電解液に比べて、正極、負極に対する反応性が低く、電解液の分解によるガス発生反応が生じにくい点、及び電解液の電位窓がメチルオキサゾリジノンのみを用いた有機電解液に比べて広い点から、過充電特性において優れている。

【0032】本発明者らは、先に耐高温特性の付与を目的として、3-メチルスルホラン、及びスルホランからなる混合溶媒、またはテトラグライム、スルホラン、3-メチルスルホランからなる混合溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質から構成される有機電解液を用いた電池を提案した(特願平10-217266号)。溶媒として用いたスルホランの沸点は約287℃であり、また、3-メチルスルホランの沸点は約275℃、テトラグライムの沸点は約275℃であるから、リフロー炉内部の温度より高く、リフロー炉通過時の高温雰囲気に対しても安定な特性を有している。従って、これらの溶媒と、メチルオキサゾリジノンを組み合わせた混合溶媒からなる有機電解液は、高温環境下においても溶媒の分解を生じない。

【0033】一方、スルホラン、3-メチルスルホランの凝固点は、それぞれ28℃、6℃である。これらの溶媒を有機電解液として使用する際には、溶質とするリチウム塩によって凝固点降下が生じせしめ、凝固温度を低温側に移動させることは可能である。しかし、さらなる低温下での使用、例えば-20℃以下の温度環境下での

使用に際しては、低温域での特性を改善したスルホランもしくは3-メチルスルホランにテトラグライムを添加した溶媒を用いた電池であっても、低温域での導電率が低く、大幅な放電特性の悪化を生じてしまう。

【0034】そこで、請求項6に係る有機電解液電池は、スルホラン、3-メチルスルホラン及びテトラグライムを主体とする溶媒に、メチルオキサゾリジノンを添加することによって、電解液の誘電率の増加に伴う溶質の溶解性の向上、及び電解液粘度の低下に伴う正極での吸液性の向上により、低温特性の改善が認められる。特に、メチルオキサゾリジノンを5%以上添加することにより、-20℃における放電でもあっても、25℃での放電容量に比して40%以上を維持することができ、低温域での放電特性の改善が可能となる。

【0035】前述の構成において、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムが添加された溶媒に占めるメチルオキサゾリジノンの体積分率は、5~90%の範囲が好ましい。メチルオキサゾリジノンの体積分率が90%を超えると、連続充電時の容量劣化率が急激に大きくなり、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムの添加によって得られる効果、すなわち耐過充電特性に影響を与えてしまう。しかしながら、耐高温特性については、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムを少なくとも一種以上混合した混合溶媒と、メチルオキサゾリジノンとの混合される比率による影響は少ない。

【0036】また、請求項12及び請求項13に記載の発明は、正極、負極、セパレータ及び有機電解液から構成される発電要素を、正極缶、負極缶、ガasketを備えたハウジング部材に収納し、メチルオキサゾリジノンを含む有機溶媒と、スルホン基を有するリチウム塩を主体とする溶質からなる有機電解液を用いた電池であって、ガasket及び/もしくはセパレータを構成する材料として、ポリフェニレンスルフィドを用いることを特徴とするものである。

【0037】ガasketは、正極缶と負極缶とを絶縁する絶縁バックキングとしての機能を併せ持っており、正極間の内周面に沿う形状に射出成型によって作製される。また、セパレータは、ポリフェニレンスルフィドからなる不織布によって形成されており、これに替えて、セルロースからなる紙セパレータを用いてもよい。

【0038】本発明のセパレータ及びガasketに用いられるポリフェニレンスルフィドは、耐熱性に加え、電解液に対する安定性から見いだされたものである。ポリフェニレンスルフィドは、200℃以上の熱軟化温度を有しており、ガラス繊維等のフィラーの添加により250℃程度の高温下においても熱変形することがない。このため、リフロー炉内部の高温環境下においてもガasket及びセパレータとしてのそれぞれの機能を維持し続ける事が可能である。これは、セルロースについても同

様のことが言える。

【0039】ポリフェニレンスルフィド、セルロースは、本実施形態における有機電解液を構成するメチルオキサゾリジノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムの各溶媒に対して溶解することなく、化学的に安定であるという特性を有する。この特性により、長期信頼性を得ることが可能となった。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明し、その理解に供する。

【0041】（実施例1）図1は、本実施例における有機電解液二次電池の断面図であり、その電池寸法は径6.8mm、厚み2.1mmである。図1において、正極端子を兼ねる正極缶1は、耐食性の優れたステンレス鋼からなり、負極端子を兼ねる負極缶2も、正極缶1と同じ材質のステンレス鋼からなる。正極缶1と負極缶2は、ポリフェニレンスルフィド製のガスケット3で絶縁されており、ガスケット3と、正極缶1及び負極缶2と接する面にはピッチが塗布されている。正極4は、活物質であるマンガン酸リチウム、導電剤であるカーボンプラック、及び結着剤であるフッ素樹脂粉末を混合し、これを直径4mm、厚さ1.2mmのペレット状に成型した後、250℃中で12時間乾燥したものである。負極5は、マンガン金属を5重量%含むアルミニウム-マンガン合金を直径4mm、厚さ0.3mmの円板状に打ち抜き、負極缶2の内側に圧接させ、リチウムと合金化させたものである。アルミニウム-マンガン合金とリチウムとの合金化には、電池組み立て時にアルミニウム合金の表面にリチウム箔を圧着し、電解液の存在下でアルミニウム合金中にリチウムを吸蔵させて電気化学的にリチウム-アルミニウム合金を作り、これを負極として用いている。ポリフェニレンスルフィド製の不織布からなるセパレータ6を正極4と負極5との間に配した。

【0042】有機電解液には、溶媒としてメチルオキサゾリジノンを用い、リチウム塩として用いるリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1mol/lの比率にて溶解したものを使用した。これを、正極缶1、負極缶2及びガスケット3からなる電池容器へ15μlを充填して、扁平形の有機電解液電池を作成した。得られた電池を本発明の電池Aとする。

【0043】電池Aにおける有機電解液に代えて、溶質

のリチウム塩としてトリフルオロメタン酸リチウムを用い、これを溶媒であるメチルオキサゾリジノンに1mol/l比率にて溶解した有機電解液を使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池Bを作成した。

【0044】また、電池Aにおける有機電解液に代えて、溶媒にメチルオキサゾリジノンとスルホランをそれぞれ体積分率が65%と35%となるように混合した混合溶媒を用い、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1mol/lの比率にて溶解した有機電解液を使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池Cを作成した。

【0045】同様に電池Aにおける有機電解液に代えて、溶媒にメチルオキサゾリジノン、スルホラン、テトラグライムをそれぞれ体積分率が65%、25%、10%となるように混合した混合溶媒を用い、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1mol/lの比率にて溶解した有機電解液を使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池Dを作成した。

【0046】次に、電池Aにおけるポリフェニレンスルフィド製の不織布からなるセパレータに替えて、セルロースからなる紙製のセパレータを用い、その他の構成は電池Aと同じとした電池Eを作成した。

【0047】一方、比較例として電池Aにおける有機電解液に代えて、プロピレンカーボネートからなる溶媒に、リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドからなる溶質を1mol/lの比率にて溶解し、他の構成は電池Aと同等とした電池を比較品Fとする。

【0048】さらに、電池Aにおける有機電解液に代えて、溶媒としてメチルオキサゾリジノンを用い、これにリチウム塩としてリチウム6フッ化リンを1mol/lの比率にて溶解した有機電解液を使用し、その他の構成は電池Aと同じである比較品Gとする。また、電池Aにおけるセパレータに替えて、ポリプロピレン製のセパレータを使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池を比較品Hとする。さらに、電池Aにおけるガスケットに替えて、ポリプロピレン製のガスケットを使用し、他の構成は電池Aと同じとした電池を比較品Iとする。

【0049】本実施例1によって作成された電池A～E、及び比較品F～Iの構成を、表1に示す。

【0050】

【表1】

	有機電解液		ガスケット	セパレータ
	溶媒	溶質		
電池 A	メチルオキサゾリジノン	リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド	ホリフエニレンスルファイト	ホリフエニレンスルファイト
電池 B	同上	トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	同上	同上
電池 C	メチルオキサゾリジノンスルホラ	リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド	同上	同上
電池 D	メチルオキサゾリジノンスルホラ	同上	同上	同上
電池 E	メチルオキサゾリジノン	同上	同上	セルロース
比較品 F	プロピレンカーボネイト	同上	同上	ホリフエニレンスルファイト
比較品 G	メチルオキサゾリジノン	リチウム6フッ化リン	同上	同上
比較品 H	同上	リチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミド	同上	ホリプロピレン
比較品 I	同上	同上	ホリプロピレン	ホリフエニレンスルファイト

【0051】(表1)に示す各々の電池について、初期の内部抵抗(交流法1kHz)を確認した後、100k Ω の負荷を接続し、放電容量の測定を行った。放電容量は、本実施例1における有機電解液電池の理論容量を100とし、これに対する測定された放電容量の比率によって表した。また、得られた電池A～E及び比較品F～Iのそれぞれについて、充放電サイクル試験も行った。試験条件は、充電の終止電圧を3.25V、放電の終止電圧を2.0Vとし、0.1mAの定電流によって充放電を繰り返し、充放電可能な回数を求めた。

【0052】さらに、耐高温特性に関する評価として、高周波加熱式リフロー炉の内部を通過させるリフロー炉の通過試験を実施した。電池A～E及び比較品F～Iに

対する耐高温特性を検討した。リフロー炉の温度プロファイルは、余熱工程として180℃に2分間保持し、引き続いて加熱工程として、180℃、245℃、180℃の温度環境下をそれぞれ30秒間で通過させるものとした。その後、自然冷却にて、電池が室温に達するまで十分に冷却した後、外観による目視検査及び電圧検査を行った。問題の生じなかった電池については、内部抵抗を再測定した後、前記と同様の温度プロファイルにてリフロー炉を通過させ、検査、測定を行なった。これを3回繰り返した後、初期の状態と比較して劣化の程度を確認した。(表2)に結果を示す。

【0053】

【表2】

	初期の内部抵抗 (Ω)	放電容量比 (%)	充放電 サイクル (回)	リフロー炉通過後の電池状態			リフロー炉通過 後の内部抵抗 (Ω)
				1回通過	2回通過	3回通過	
電池A	190	90	86	異常なし	異常なし	異常なし	188
電池B	210	82	71	異常なし	異常なし	異常なし	203
電池C	238	93	89	異常なし	異常なし	異常なし	230
電池D	261	95	91	異常なし	異常なし	異常なし	261
電池E	224	94	84	異常なし	異常なし	異常なし	219
比較品F	94	100	97	電池破裂	-	-	-
比較品G	113	91	60	異常なし	異常なし	異常なし	1600
比較品H	195	93	42	ショート	-	-	-
比較品I	120	93	86	液漏れ	-	-	-

【0054】(表2)より電池Aの放電容量は理論値の90%であり、さらにリフロー炉の通過試験も、通過回数が3回まで異常はみられない。また、通過後の内部抵抗値も初期状態とほとんど変化はみられないことから、

リフロー炉の通過による熱ダメージはみられず良好な結果が得られた。次に、リチウム塩としてトリフロロメタン酸リチウムを用いた電池Bは、初期の内部抵抗値が電池Aに比べて高い。しかし、電池Aと同様に、リフロ

一炉の通過試験回数が3回まで異常はみられず、電気特性的にも良好な結果が得られた。

【0055】また、電池Cは、スルホランが35%の比率で混合された混合溶媒を用いた為に、電解液粘度の上昇を招き、初期の内部抵抗は高い。しかし、放電容量及び充放電サイクルにおいて電池Aに比べて良好な結果が得られ、リフロー炉を3回通過させても、異常はみられなかった。また、スルホラン及びテトラグライムを加えた電池Dは、電気特性は電池電気特性においては更に向上した。

【0056】一方、電池Eは、セルロースからなる紙製のセパレータを用いた為に、初期の内部抵抗値において電池Aより高い値となったが、他の結果については同様に良好な結果が得られた。

【0057】これらの結果に対して、比較品Fでは、リフロー炉の通過中に溶媒として使用したプロピレンカーボネイトが沸騰し、これに起因する内圧上昇に伴う破裂が発生した。また、比較品Gでは、リチウム塩として使用したリチウム6フッ化リンが同様にリフロー炉の通過中に熱分解し、電解液の抵抗が上昇した。これは結果的に内部抵抗の増大となり、電池としての電気特性が破壊された事を示している。

【0058】また、比較品Hは、セパレータの収縮が認められ、内部ショートが発生した。これは、セパレータとして用いたポリプロピレンが、リフロー炉を通過する際に溶融温度を超える温度に曝された為に、セパレータの溶融、収縮が発生し、正極と負極が接触したことによる。また、比較品Iでは、ポリプロピレンを用いたガスケットから液漏れが認められた。これは、比較品Hと同様の現象により、にガスケットが溶融、収縮し、この部位より液漏れが生じたものである。

【0059】充放電サイクル数については、溶媒の種類にほとんど関係無く、リチウム塩にリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを用いた電解液におい

て、約80回以上の充放電が可能であり、その他のリチウム塩に比べて良好な結果が確認され、これは負極のリチウムアルミニウム合金の表面におけるリチウムの析出形態に良い効果を生み出したためと考えられる。

【0060】以上より、本実施例1における電池Aは、放電性能、充放電サイクル性能、リフロー時における耐高温性能のいずれにおいても優れた結果を見出すことができた。これは、電解液の溶媒主成分であるメチルオキサゾリジノンの耐熱性とリチウム塩であるリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドの耐熱性、優れた導電性及びリチウムアルミニウム合金負極に対する安定性によるものであり、更に、電池構成部品とガスケットにポリフェニレンスルフィドPPS製を用い、かつ、セパレータにポリフェニレンスルフィドPPS製の不織布を用いリフロー時の耐熱性を得ることが可能になったことによるものである。また、リチウム塩にリチウムビスパーフルオロエチルスルホニルイミドを用いた場合、あるいは混合溶媒成分として3-メチルスルホランを用いた場合においても前記と全く同様の結果を得ることができ

【0061】(実施例2) 実施例2として、メチルオキサゾリジノン及びスルホランの混合比率を種々変化させた溶媒を使用し、各溶媒に溶質としてリチウムビスパーフルオロメチルスルホニルイミドを1mol/lの比率にて溶解した有機電解液を得た。これらの有機電解液を用いて実施例1と同様に図1に示す構成を有する電池J～Qを作製した。なお、正極にはマンガン酸リチウム、負極にはリチウム-アルミニウム合金を用い、ガスケット及びセパレータはポリフェニレンスルフィドを使用した。これらの電池の有機電解液におけるメチルオキサゾリジノンとスルホランとの混合比率を(表3)に示す。

【0062】

【表3】

	溶媒に占める比率 (%)	
	メチルオキサゾリジノン	スルホラン
電池 J	-	100
電池 K	1	99
電池 L	5	95
電池 M	60	40
電池 N	90	10
電池 P	92	8
電池 Q	100	-

【0063】これら電池J～Qの耐高温特性を評価するために、リフロー炉の内部を通過させる試験を実施した。試験方法は、実施例1と同様の温度プロファイルにて、リフロー炉を2回通過させて実施した。試験後、目

視により、破裂、漏液の発生を確認したが、電池J～Qの全ての電池について、漏液及び破裂等は認められなかった。

【0064】さらに、リフロー炉通過試験を実施した後

の電池を用いて、 -20°C の温度環境下において、 $300\text{ k}\Omega$ の抵抗に接続し、放電試験を実施した。また、同様にリフロー炉通過試験で使用した電池を用いて、 60°C の恒温槽中でそれぞれの電池に外部回路から 3.3 V の電圧を印加した状態で40日間放置した後、常温で $51\text{ k}\Omega$ の抵抗に接続して放電試験を実施した。これら放電試験によって得られた放電容量の測定をもとにして、

実施例1と同様に理論容量に対する比率を求め、これを(表4)に示す。さらにまた、リフロー炉の通過試験の保存初期時における放電容量と、高温下での連続過充電後の放電容量から連続充電時の劣化率を求めた。この結果も(表4)に示す。

【0065】

【表4】

	-20°C での放電容量(%)	連続充電時の劣化率(%)
電池J	0.1	5
電池K	10	8
電池L	42	11
電池M	60	23
電池N	71	45
電池P	73	52
電池Q	79	71

【0066】(表4)より、電池Jは溶媒としてスルホランのみを用いており、 -20°C の温度環境下では、放電容量は大幅に低下する。これは、電解液の凝固によるものと考えられる。一方、メチルオキサゾリジノンを含む電池K～Qについては、溶媒に占めるメチルオキサゾリジノンの比率の増加に伴い、低温環境下における放電容量は増加した。特に、メチルオキサゾリジノン単体を溶媒に用いた電池Qは、この温度環境下における放電容量の面で最も良好な結果を得ることができる。

【0067】低温下での放電容量の比較から、スルホランのみからなる溶媒を用いた場合には -20°C で電解液が凝固してしまうが、溶媒にメチルオキサゾリジノンを含むさせることにより、電解液の凝固が抑制され、低温環境下で放電容量を確保することが可能になる。この時、メチルオキサゾリジノンは、電解液自体の導電性を向上させる効果も考えられる。

【0068】一方、連続過充電特性の面から判断すれば、スルホランのみを用いた電池Jが好ましい。メチルオキサゾリジノンのみからなる溶媒を用いた電池Qでは、容量劣化率が70%以上という高い値を示した。この放電容量劣化率の増加は、溶媒に占めるメチルオキサゾリジノンの体積分率が90%を境に差が見られ、メチルオキサゾリジノンの割合が高い電池P及びQでは放電容量劣化率が急激に悪化している。一方、メチルオキサゾリジノンの体積分率が90%以下の電池J～Nでは、スルホランの占める割合が高いほど放電容量劣化率が減少している。特にスルホラン単体を溶媒として用いた電池Jについては、放電容量劣化率が5%という低い値を示し、連続過充電特性に優れている。したがって、スルホランを主体とする溶媒を用いた電池は、メチルオキサゾリジノンを主体とする電池に比較して、連続充電時の

放電容量劣化率が小さいといえる。

【0069】有機電解液電池に求められる電池性能として、低温環境下における放電特性と連続充電特性の点から判断すると、メチルオキサゾリジノンを単体として用いた溶媒に比較して、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムと混合することが好ましい。特に、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムを含有し、溶媒に占めるメチルオキサゾリジノンの比率が90%以下に設定された溶媒は、電池性能の面から好ましい。

【0070】また、低温環境下における放電特性に比べて、連続充電特性に重点が置かれる電池、例えば常温環境下での使用が前提された各種機器のメモリーバックアップを主たる用途とする電池では、溶媒に占めるメチルオキサゾリジノンの比率が5～60%の範囲とするのが好ましい。尚、本実施例ではメチルオキサゾリジノンにスルホランを添加した溶媒について説明したが、メチルオキサゾリジノンに3-メチルスルホランあるいはテトラグライムを添加することによっても、低温環境下での放電特性と連続充電特性を両立した電池が得られた。

【0071】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、有機電解液にメチルオキサゾリジノンを主体とした溶媒、もしくはメチルオキサゾリジノンと、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラグライムの中から選択される少なくとも一つとを組み合わせた混合有機溶媒を用いることにより、リフロー法を用いた基板実装に耐える耐高温特性を備えると共に、低温環境下での放電特性、連続充電特性に優れた有機電解液を提供することができ、その工業的価値は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

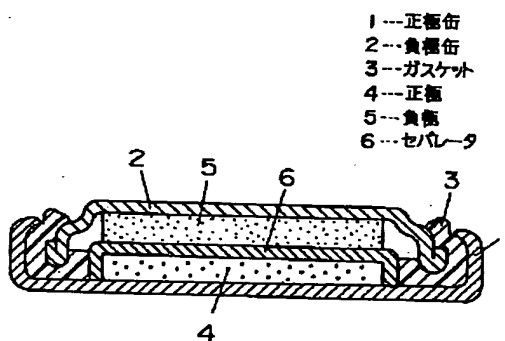
【図1】本実施例における有機電解液電池の構成を示す
断面図

【符号の説明】

- 1 正極缶
2 負極缶

- 3 ガasket
4 正極
5 負極
6 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 森 辰男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小柴 信晴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA02 AA03 AA09 CC06 DD15
GG02

5H024 AA03 AA12 BB07 CC03 DD04
DD09 EE09 FF14 FF19 FF20
HH00

5H029 AJ01 AJ04 AJ14 AK03 AL12
AM02 AM05 AM07 BJ03 CJ01
CJ08 DJ02 DJ03 DJ04 HJ07